

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Laid-Open Patent Publication (A)	(11) Patent Application Laid-open Sho 54-98826			
(51) Int. Cl. ² C09D 11/18	Identification	(52) Japanese classification No. 118B21	Office Classification No. 2101-4J	(43) Laid-open Date August 4, Showa 54 (1979)

No. of inventions 1
Examination: Requested

(54) Title of Invention: Aqueous Ink for Ball Point Pen

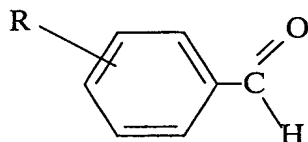
(21) Application No.: Japanese Patent Application No. Sho 52-158954

(22) Application Date: December 28, 1977

(72) Inventor: Kimio YOSHIKAWA

(71) Applicant: Kabushiki Kaisha Sakura Kurepasu

The present invention is an aqueous ink for a ball point pen comprising, as main ingredients, benzylidene sorbitol and benzylidene xylitol or derivatives thereof, a water-soluble paste, a polyhydric alcohol/an ethylene glycol ether base solvent, a water-soluble dye, and water. The benzylidene sorbitol and benzylidene xylitol or derivatives thereof are dibenzylidene sorbitol and its derivatives, tribenzylidene sorbitol and its derivatives, dibenzylidene xylitol and its derivative. These compounds are condensation products between sorbitol or xylitol and an aromatic aldehyde represented by the following formula:



(R : H or a $C_1 \sim C_3$ alkyl group)

The compounds are used as gelling agents usually in an amount of 0.5 to 20 parts by weight based on 100 parts by weight of ink. The water-soluble pastes include cellulose derivatives such as carboxymethyl cellulose and hydroxyethyl cellulose, dextrin, sodium polyacrylate, carboxy vinyl polymer. They provide ink with high thixotropy and a smooth writing property. The water-soluble pastes are used in an amount of 0.5 to 10.0 parts by weight based on 100 parts by weight of ink. The purpose of use of the polyhydric alcohols is to dissolve the gelling agent and the water-soluble dye into ink and to inhibit evaporation of ink. The using amount of the polyhydric alcohol is 20 to 40 parts by weight based on 100 parts by weight of ink. The ethylene glycol ethers serve as a solvent for the gelling

agent and the dye, and are required to be miscible with an aqueous solution of the water-soluble paste. The ethylene glycol ether is used in an amount 2 to 10 parts by weight based on 100 parts by weight of ink. The water-soluble dyes to be used are acidic dyes, direct dyes and basic dyes. The using amount of the water-soluble dye is 5 to 15 parts by weight based on 100 parts by weight of ink.

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—98826

⑪Int. Cl.²
C 09 D 11/18

識別記号 ⑬日本分類
118 B 21

庁内整理番号 ⑭公開 昭和54年(1979)8月4日
2102—4J

発明の数 1
審査請求 有

(全 6 頁)

⑮ボールペン用水性インキ

大阪市生野区巽東2丁目9番29号

⑯特 願 昭52—158954

⑰出 願 人 株式会社サクラクレパス

⑱出 願 昭52(1977)12月28日

大阪市東成区中道1丁目10番17号

⑲発 明 者 吉川公夫

号

明 細 書

発明の名称

ボールペン用水性インキ

特許請求の範囲

ベンジリデンソルビトールおよびベンジリデンキシリトール又はこれらの誘導体、水溶性糊剤、多価アルコール、エチレングリコールエーテル系溶剤、水溶性染料および水を主成分とするボールペン用インキ。

発明の詳細な説明

油性インキ使用のボールペンあるいはサインペンにかわつて最近水性インキを使用したボールペンが普及している。これらの水性インキボールペンは、油性インキボールペンが持っていた欠点—筆記端部の汚れ・それに起因する手指や筆記面の汚れ・冬季インキが流動性を失うことによる筆記不能および筆記感としての固さ等—を解決したが、油性ボールペンに比較し、構造が複雑である欠点がある。即ち第1図のように油性インキボ

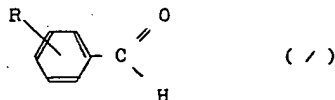
ールペンの主部がボールノを固定したボール受座2にインキを保有するインキ筒3を接続したものであるのに対し、第2図のように水性インキボールペンはボールノを固定したボール受座2をインキを含浸させた繊維束4を内蔵するインキ筒3を繊維束あるいは樹脂焼結体のような多孔質のインキ導出体5で連結している。この様な構造が必要なる理由は、使用するインキの粘度が低くインキ筒に直接インキを収納すると振動でインキが洩れるために、繊維束にインキを吸収させなければならず、従つてボール受座とインキ筒をインキ導出体で連結する必要がある。インキの粘度を大きくすると油性ボールペン同様の構造のボールペンでもインキ洩れは起こらないが、インキの流出が悪くかつインキのボール表面への付着が悪く、またボールに付着したインキが紙面に移りにくくかすれを生じる欠点がある。

本発明はインキにチクソトロピー性を与え、インキ洩れの危険はないがボールの回転による機械的な刺激で容易に流動し、かつ紙面に対して適度

の浸透性があるので、スムーズに移動しやすらと筆記でき、かつ簡単な構造で、油性インキボールペンの持つ欠点を解消した水性インキボールペンに適合する水性ボールペン用インキを提供するものである。

本発明はベンジリデンソルビトールおよびベンジリデンキシリトール又はこれらの誘導体・多価アルコール・エチレングリコールエーテル系溶剤・水溶性染料および水を主成分とするボールペン用水性インキにかかわる。

本発明に用いられるベンジリデンソルビトールおよびベンジリデンキシリトール又はこれらの誘導体とはジベンジリデンソルビトール及びその誘導体トリベンジリデンソルビトール及びその誘導体又はジベンジリデンキシリトール及びその誘導体を示し、ソルビトール又はキシリトールと一般式



その誘導体、トリベンジリデンソルビトールその誘導体及びベンジリデンキシリトール及びその誘導体の中から選ばれた化合物をそれぞれ単独で用いてもよいし、あるいは併用してもよい。(以下これらをゲル化剤と記す。)

ゲル化剤は通常インキの重量部(以下重量部を単に部と記す)中0.5~2.0部が用いられる。0.5部より少いとインキはゲル化せず必要なチクソトロピー性を示さず、2.0部より多過ぎるとゲル硬度が大きくなり過ぎてインキの流出が悪くなるので、0.8部より1.5部を使用することが望しい。

本発明に用いる水溶性糊剤としてはカルボキシメチルセルロース・メチルセルロース・ヒドロキシエチルセルロース・ヒドロキシプロピルセルロースのようなセルロース誘導体、デキストリン・酢酸デンプン・アミルデンプンのようなデンプン誘導体、アルギン酸ソーダ・デキストラン・ポリアクリル酸ソーダ・ポリアクリルアミド・ポリビニルアルコール(PVA)・ポリビニルピロリド

(式中Rは水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を示す)で表わされる芳香族アルデヒドとの縮合物である。ジベンジリデンソルビトール誘導体としては、ジベンジリデンソルビトールのベンジリデン基のベンゼン核の任意の位置に炭素数1~3のアルキル基で置換された化合物が例示でき、例えば「ジ-(p-メチルベンジリデン)」-ソルビトール、「ジ-(m-エチルベンジリデン)」-ソルビトール等が挙げられる。同様にトリベンジリデンソルビトール誘導体としては「トリ-(p-メチルベンジリデン)」-ソルビトール、「トリ-(m-エチルベンジリデン)」-ソルビトール等が挙げられる。

又ベンジリデンキシリトールの誘導体には「ジ-(p-メチルベンジリデン)」キシリトール、等があげられる。一般にジベンジリデンキシリトール又はその誘導体よりもジ又はトリベンジリデンソルビトール又はその誘導体の方がゲル化能が大き望しい。

本発明に於てはジベンジリデンソルビトール及び

ン(PVP)・カルボキシビニルポリマー等があげられ、特にカルボキシメチルセルロース・ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、デキストリン・アクリル酸ソーダ・カルボキシビニルポリマーらがインキにした場合、チクソトロピー性が大きく、かつ筆記感がなめらかであり、水溶性染料と結合しにくく保存性も良いので望しく使用できる。これらの水溶性糊剤はインキの0.0部中0.5~1.0部用いられ、0.5部より少いとボールにインキが附着しにくく筆記にかすれを生じ、かつボールとボール受座の摩擦を防ぐ潤滑剤の機能を果さし、いわゆるインキのボタ系を生じやすくする。1.0部より多いと粘度が高くなり、多価アルコールとの相溶性が悪くなり、紙面への透も悪くなり、乾燥が遅くなる。さらに糊剤によつては固化するものもあるので1部より5部を使用することが望しい。

本発明で用いる多価アルコールはゲル化剤および水溶性染料をインキ中に溶解させる効果とインキの蒸発抑制の効果を目的とし、エチレングリコ

ール・ジエチレングリコール・トリエチレングリコール等の2価アルコール、グリセリン・3・メチルペンタン・1・3・5・トリオールのような3価アルコール、ジグリセリン・ソルビトールのような4価又は5価アルコールの吸湿性、揮発性液状アルコールがあげられ、インキ100部中20~40部が用いられ、20部より少ないとゲル化剤や染料を溶解する能力が不足し、かつインキの乾燥が早く保存性が悪くなり、40部より多いとインキが紙面に滲みやすくなり、かつ筆記後の乾燥および紙面への滲透が遅くなり、汚れを生じる欠点があるので25部~35部を使用することが望しい。

本発明で用いるエチレングリコール系エーテルは、ゲル化剤・染料の溶剤となり、かつ水溶性糊剤の水溶液と相溶性があることが必要で溶剤としての効果と併せて筆記後紙面への滲透をはやめてインキのセットをよくする効果があり、使用できるものとしてエチレングリコールのモノメチルエーテル・モノエチルエーテル・モノプロピルエー

テル・モノブチルエーテル・ジエチレングリコールのモノメチルエーテル・モノエチルエーテル・モノブチルエーテル等があげられ、インキ100部中2~10部が用いられ、2部より少ないとインキの紙面へのセットが遅くなり、100部より多いとインキの紙面への滲み書きを生じるので4部~8部使用することが望しい。

本発明で用いられる水溶性染料は酸性染料・直接染料・塩基性染料である。酸性染料としてはC Iアシッド・エロー7・同17・同23・同42・同73、C Iアシッド・オレンジ7・同8・同10・同28・同56、C Iアシッド・レッド8・同50・同52・同87・同92・同211、C Iアシッド・バイオレット7・同11・同49、C Iアシッド・ブルー7・同9・同15・同83・同112・同171、C Iアシッド・グリーン9・同25・同28・同41、C Iアシッド・ブラック10・同2・同24・同26・同31・同52・同107・同109・同110などがある。直接染料としてはC Iダイレクト・エロー28・

同33・同44・同50・同87、C Iダイレクト・オレンジ6・同8・同49、C Iダイレクト・レッド9・同84・同89・同226、C Iダイレクト・バイオレット9・同51・同66・同98、C Iダイレクト・ブルー71・同86・同168・同199・同200、C Iダイレクト・グリーン33・同59・同63・同80、C Iダイレクト・ブラック17・同19・同22・同38・同51・同154などがある。塩基性染料としてはC Iベーシック・エロー11・同13・同14、C Iベーシック・オレンジ2・同21・同22、C Iベーシック・レッド10・同12・同13・同14・同36、C Iベーシック・バイオレット10・同3・同10、C Iベーシック・ブルー10・同7・同9・同26、C Iベーシック・グリーン10・同4などがある。水溶性染料の中でもボールペン用インキとしては耐光性が大きい酸性染料の中の含金属染料が望しく、C Iアシッド・レッド211、C Iアシッドブルー158、C Iアシッド・ブラック107などが例示できる。これ

らの水溶性染料は濃度・溶解度に応じてインキ100部中5~15部望しくは7~10部が使用される。

本発明のインキを調整するにはゲル化剤と多価アルコールを80~160℃で攪拌しつつ完全に溶解させA液とする。水溶性染料および水溶性糊剤をエチレングリコールエーテル系溶剤と水の混合溶剤に攪拌しつつ完全に溶解させB液とする。この際室温でもよいが必要に応じ適温に加熱する方が溶解時間が短縮し能率がよい。ついでB液にA液を加えた後ニードルや3本ロール等を用いて均一にゲル化させる為に混練する。両液の混合は室温でもよいが両液を70~90℃程度に加熱しておくことが望しい。

その後更に高速攪拌機で500~5000RPMの速さで10~30分攪拌して操作を完了する。

次に実施例を記して本発明を明らかにする。

実施例1

ジベンジリデンソルビトール 1部

(新日本理化学 商品名グルオールD)

エチレングリコール

30部

を100℃で20分間攪拌して完全に溶解させA液とする。

カルボキシメチルセルロース

2部

(第一工業薬業製 商品名AGガム)

CIアシッド・ブラック107

8部

(住友化学工業製 商品名ラニールブラックBG)

ジエチレングリコールモノメチルエーテル

5部

水

54部

を常温で10分攪拌して完全に溶解させB液とする。

B液を攪拌しながらA液を混合した後J本ロールで混練し、ついで高速攪拌機で1500RPMの速度で20分間攪拌し黒色のインキを得た。このインキの揺変度(JIS K6901)は4.5でボールペンに充填した場合インキの出はスムーズで50℃恒温槽内J型開放の保存試験においてもインキのインキ収容管からの逆流は

みられなかった。

特開 昭54-98826(4)

実施例2~10を別表1に示す。これらは実施

例1に準じて調製される。

又、実施例2~10の物性を別表2に示す。

別表1

成分	割合	水溶性成分	多価アルコール	エチレングリコールモノメチルエーテル	水溶性染料	水
1	ジベンジリチン ソルベトール	アルギン酸ナトリウム (住友化学工業製)	エチレングリコール	ジエチレングリコール モノメチルエーテル	CI 107 住友化学工業製 ラニールブラック	水
2	"	デキストリン (日本製薬)	グリセリン	ジエチレングリコール モノメチルエーテル	"	5.5部
3	トリベンジリチン ソルベトール	ヒドロキシアセトン (日本製薬)	グリセリン	ジエチレングリコール モノメチルエーテル	"	5.5部
4	"	ヒドロキシアセトン (日本製薬)	グリセリン	ジエチレングリコール モノメチルエーテル	"	5.5部
5	"	ヒドロキシアセトン (日本製薬)	グリセリン	ジエチレングリコール モノメチルエーテル	"	5.5部
6	ジベンジリチン ソルベトール	アルギン酸ナトリウム (住友化学工業製)	エチレングリコール	ジエチレングリコール モノメチルエーテル	CI 107 住友化学工業製 ラニールブラック	水
7	"	デキストリン (日本製薬)	グリセリン	ジエチレングリコール モノメチルエーテル	"	5.5部
8	トリベンジリチン ソルベトール	ヒドロキシアセトン (日本製薬)	グリセリン	ジエチレングリコール モノメチルエーテル	"	5.5部
9	"	ヒドロキシアセトン (日本製薬)	グリセリン	ジエチレングリコール モノメチルエーテル	"	5.5部
10	"	ヒドロキシアセトン (日本製薬)	グリセリン	ジエチレングリコール モノメチルエーテル	"	5.5部

成分	割合	水溶性成分	多価アルコール	エチレングリコールモノメチルエーテル	水溶性染料	水
1	ジベンジリチン ソルベトール	アルギン酸ナトリウム (住友化学工業製)	エチレングリコール	ジエチレングリコール モノメチルエーテル	CI 107 住友化学工業製 ラニールブラック	水
2	"	デキストリン (日本製薬)	グリセリン	ジエチレングリコール モノメチルエーテル	"	5.5部
3	トリベンジリチン ソルベトール	ヒドロキシアセトン (日本製薬)	グリセリン	ジエチレングリコール モノメチルエーテル	"	5.5部
4	"	ヒドロキシアセトン (日本製薬)	グリセリン	ジエチレングリコール モノメチルエーテル	"	5.5部
5	"	ヒドロキシアセトン (日本製薬)	グリセリン	ジエチレングリコール モノメチルエーテル	"	5.5部
6	ジベンジリチン ソルベトール	アルギン酸ナトリウム (住友化学工業製)	エチレングリコール	ジエチレングリコール モノメチルエーテル	CI 107 住友化学工業製 ラニールブラック	水
7	"	デキストリン (日本製薬)	グリセリン	ジエチレングリコール モノメチルエーテル	"	5.5部
8	トリベンジリチン ソルベトール	ヒドロキシアセトン (日本製薬)	グリセリン	ジエチレングリコール モノメチルエーテル	"	5.5部
9	"	ヒドロキシアセトン (日本製薬)	グリセリン	ジエチレングリコール モノメチルエーテル	"	5.5部
10	"	ヒドロキシアセトン (日本製薬)	グリセリン	ジエチレングリコール モノメチルエーテル	"	5.5部

「ジベンジリデンソルビトール」の次に「(新日本理化学工業製ゲルオールD)」を加入します。

(9) 同上 水溶性染料の底2の欄

全文を「CIアッシュ・ブラック/07

住友化学工業製ニールブラック

BGエキストラコンク 8部」

に訂正します。

(10) 同上 ゲル化剤の底4の欄

「トリベンジリデンソルビトール」の次に「(新日本理化学工業製ゲルオールT)」を加入します。

(11) 第14ページ別表ノ

水溶性染料の底6の欄

「CI 17/1」を「CIアッシュ・ブルー/77」に訂正します。

(12) 同上 水溶性糊剤の底7の欄

「アクリル酸ソーダ」を「ポリアクリル酸ソーダ」に訂正します。

(13) 同上 水溶性染料の底8の欄

「CI 22/1 住友化学工業ラニールレッド 8部」を「CIアッシュ・レッド22/1

住友化学工業ラニールレッド

GGエキストラコンク 8部」

に訂正します。

(14) 同上 水溶性染料の底9の欄

「CI 86」を「CIダイレクトブルー86」に「カヤレスターキス」を「カヤレスターキスブルーG6」に訂正します。

(15) 第15ページ 別表ノ

水溶性糊剤の底10の欄

「ポリビニールピロリドン」の次に「Bas社製底30」を加入します。

(16) 同上 水溶性染料の底10の欄

「CI 225」を「CIダイレクトレッド225」に訂正します。

(17) 同上 水溶性染料の底11の欄

「CI 1」を「CIベシツクレッド1」と訂正します。

(18) 第16ページ 別表2の実施例底5の行

「△」を「○」と訂正します。

(19) 第16ページ第15行

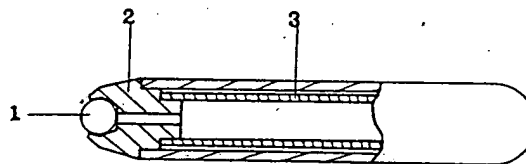
「た後」の次に「(ボールペンに200gの荷重をかけて4m/min.の速度で上質紙に)」を加入します。

(20) 第16ページ第17行

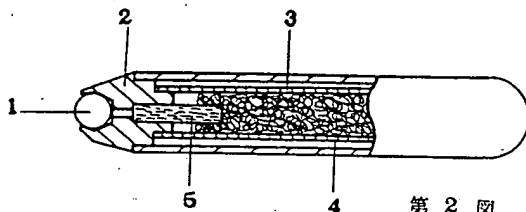
「ものを△」の次に「とした。」を加入します。

(21) 第16ページ第18行

「かけて上質紙に」を「かけて4m/min.の速度で上質紙に」と訂正します。



第 1 図



第 2 図